

REMOVING METHOD OF NITROGEN OXIDES SUCH AS NITRIC ACID AND ITS DEVICE

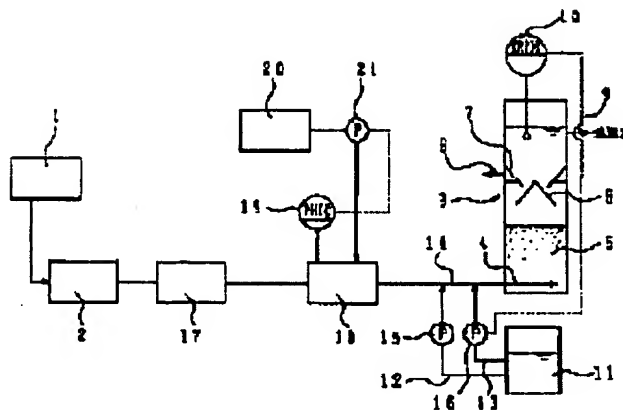
Patent number: JP2000070986
Publication date: 2000-03-07
Inventor: NONAKA SHINICHI
Applicant: SHINKO PANTEC CO LTD
Classification:
 - international: **B01D61/24; C02F3/28; B01D61/24; C02F3/28; (IPC1-7): C02F3/28; B01D61/24**
 - european:
Application number: JP19980244147 19980828
Priority number(s): JP19980244147 19980828

Report a data error here.

Abstract of JP2000070986

PROBLEM TO BE SOLVED: To make a device for the treatment of methanol as a hydrogen-donating material unnecessary and to decrease the running cost by separating raw water into treated water and concentrated water by membrane separation, introducing the concentrated water to a biological treating device for denitrification treatment, and injecting the required hydrogen-donating material while controlling the injection amt.

SOLUTION: Raw water containing nitric acid is supplied to an electrodialysis device 2 to be separated into demineralized treated water and concentrated water. After pH of the concentrated water is controlled, the concentrated water is supplied to a biological treating device 3 and brought into contact with granules of denitrifying bacteria. In the biological treating device 3, methanol is injected as a hydrogen-donating material to convert nitric acid into nitrogen. Methanol by about 50 to 80% of the stoichiometric amt. of methanol required for denitrification is continuously injected through a first passage 12. The rest of methanol is injected through a second passage 13 while the oxidation-reduction potential of the concentrated water is controlled to about -100 to -200 mV. Thereby, as a whole, a proper amt. of methanol is injected to the biological treating device 3.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-70986

(P2000-70986A)

(43) 公開日 平成12年3月7日(2000.3.7)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 2 F 3/28

C 0 2 F 3/28

B 4 D 0 0 6

B 0 1 D 61/24

B 0 1 D 61/24

4 D 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平10-244147

(22) 出願日

平成10年8月28日(1998.8.28)

(71) 出願人 000192590

神鋼バンテツク株式会社

兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目4番78号

(72) 発明者 野中 信一

神戸市西区梶台4-16-1-401-409

(74) 代理人 100074332

弁理士 藤本 昇 (外1名)

Fターム(参考) 4D006 GA17 PA02 PB04 PB05

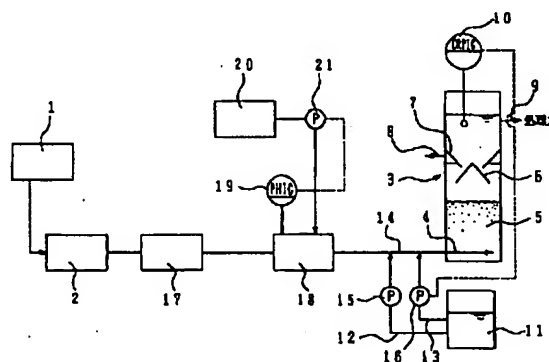
4D040 AA01 AA31 AA61

(54) 【発明の名称】 硝酸等の窒素酸化物の除去方法とその装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 地下水等の水道原水を電気透析等の膜分離装置で処理し、その濃縮排水中の硝酸等の窒素酸化物を除去するための除去方法とその装置に関し、濃縮水に対して水素供与体として添加するメタノールが、濃縮水の脱窒処理後の処理水に残留しないようにし、且つメタノールを処理する装置を別途設けることを不要として運転コストを削減することを課題とする。

【解決手段】 硝酸等の窒素酸化物を含有する原水を膜分離によって処理水と濃縮水とに分離した後、分離された濃縮水を生物処理装置3へ導入して脱窒処理し、且つ該脱窒処理の脱窒反応に必要な水素供与体を、注入量を制御しつつ前記生物処理装置3又はその上流側へ注入することにある。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 硝酸等の窒素酸化物を含有する原水を膜分離によって処理水と濃縮水とに分離した後、分離された濃縮水を生物処理装置3へ導入して脱窒処理し、且つ該脱窒処理の脱窒反応に必要な水素供与体を、注入量を制御しつつ前記生物処理装置3又はその上流側へ注入することを特徴とする硝酸等の窒素酸化物の除去方法。

【請求項2】 硝酸等の窒素酸化物を含有する原水を膜分離によって処理水と濃縮水とに分離した後、分離された濃縮水を生物処理装置3へ導入して脱窒処理し、且つ該脱窒処理の脱窒反応に必要な理論注入量より少ない量の水素供与体を生物処理装置3又はその上流側へ連続的に第1流路12から注入するとともに、該第1流路12とは別に設けられた第2流路13から、注入量を制御しつつ前記生物処理装置3又はその上流側へ水素供与体を注入することを特徴とする硝酸等の窒素酸化物の除去方法。

【請求項3】 生物処理装置3への水素供与体の注入量の制御が、該生物処理装置3内の酸化還元電位に応じてなされる請求項1又は2記載の硝酸等の窒素酸化物の除去方法。

【請求項4】 膜分離が、電気透析膜によってなされる請求項1乃至3のいずれかに記載の硝酸等の窒素酸化物の除去方法。

【請求項5】 生物処理装置3に脱窒菌グラニュールが充填されている請求項1乃至4のいずれかに記載の硝酸等の窒素酸化物の除去方法。

【請求項6】 硝酸等の窒素酸化物を含有する原水を膜分離によって処理水と濃縮水とに分離する膜分離装置と、該膜分離装置によって分離された濃縮水を脱窒処理する生物処理装置3と、該生物処理装置3内での脱窒処理のために生物処理装置3又はその上流側へ注入すべき水素供与体を貯留する貯留槽11と、該貯留槽11からの水素供与体の注入量を制御するための制御手段とからなることを特徴とする硝酸等の窒素酸化物の除去装置。

【請求項7】 硝酸等の窒素酸化物を含有する原水を膜分離によって処理水と濃縮水とに分離する膜分離装置と、該膜分離装置によって分離された濃縮水を脱窒処理する生物処理装置3と、該生物処理装置3内での脱窒処理のために生物処理装置3又はその上流側へ注入すべき水素供与体を貯留する貯留槽11と、該貯留槽11から脱窒処理の脱窒反応に必要な理論注入量より少ない量の水素供与体を生物処理装置3又はその上流側へ連続的に注入する第1流路12と、前記貯留槽11から注入量を制御しつつ水素供与体を生物処理装置3又はその上流側へ注入する第2流路14と、該第2流路14からの水素供与体の注入量を制御するための制御手段とからなることを特徴とする硝酸等の窒素酸化物の除去装置。

【請求項8】 水素供与体の注入量を制御するための制御手段が酸化還元電位測定装置10である請求項6又は7記載の硝酸等の窒素酸化物の除去装置。

【請求項9】 膜分離装置が、電気透析装置2である請求項6乃至8のいずれかに記載の硝酸等の窒素酸化物の除去装置。

【請求項10】 電気透析装置2が、電極の極性を変換することのできる極性変換式電気透析装置である請求項6乃至9のいずれかに記載の電気透析装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、硝酸等の窒素酸化物の除去方法とその装置、さらに詳しくは、地下水等の水道原水を電気透析等の膜分離装置で処理し、その濃縮排水中の硝酸等の窒素酸化物を除去するための除去方法とその装置に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、地下水、河川水、湖水等には、硝酸や亜硝酸が含有されている場合があり、たとえば水道の原水として使用する場合には、硝酸や亜硝酸の含有されるべき基準があるため、原水から硝酸等を除去する必要がある。

【0003】そして、このような硝酸除去のための方法として、従来より種々の方法が採用されているが、硝酸を含有する原水を濃縮水と処理水とに分離し、処理水を利用する観点から、特開平9-103799号公報記載の発明もなされている。

【0004】この発明は、図2に示すように、硝酸を含有する原水を、電気透析装置2aを通過させることによって、濃縮水と脱塩された処理水とに分離し、処理水は再利用するとともに、濃縮水はpH調整槽18aへ供給してpH調整を行い、その後生物処理装置3aへ供給して脱窒処理して硝酸を除去するものである。

【0005】生物処理装置3aで脱窒のために用いられた活性汚泥は沈澱槽22で沈澱され、生物脱窒槽3aへ返送される。

【0006】そして、生物処理装置3aでは、脱窒反応を生じさせるために、水素供与体としてメタノールが添加されることとなる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、このような従来の方法においては、電気透析装置からの濃縮水中の硝酸濃度が高く、また濃度変動も大きいため、水素供与体として添加されるメタノール量は硝酸濃度の最大値を基準に決定されており、そのために過剰のメタノールを添加しなければならず、従って濃縮水中の硝酸濃度が低下するとメタノール添加量が過剰となっていた。

【0008】よって処理水にメタノールが残留するので、その残留メタノールの処理が問題となっていた。

【0009】そして、処理水にメタノールが残留すれば、人体に対する影響等から好ましくないのはいうまでもなく、従って残留メタノールを処理する装置を別途設ける必要があった。

【0010】本発明は、このような問題点を解決するためになされたもので、上記のような電気透析装置を用いることを前提とし、濃縮水に対して水素供与体として添加するメタノールが、濃縮水の脱窒処理後の処理水に残留しないようにし、且つメタノールを処理する装置を別途設けることを不要として運転コストを削減することを課題とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、このような課題を解決するために、硝酸等の窒素酸化物の除去方法とその装置としてなされたもので、除去方法としての特徴は、硝酸等の窒素酸化物を含有する原水を膜分離によって処理水と濃縮水とに分離した後、分離された濃縮水を生物処理装置3へ導入して脱窒処理し、且つ該脱窒処理の脱窒反応に必要な水素供与体を、注入量を制御しつつ前記生物処理装置3又はその上流側へ注入することにある。

【0012】また、他の除去方法としての特徴は、硝酸等の窒素酸化物を含有する原水を膜分離によって処理水と濃縮水とに分離した後、分離された濃縮水を生物処理装置3へ導入して脱窒処理し、且つ該脱窒処理の脱窒反応に必要な理論注入量より少ない量の水素供与体を生物処理装置3又はその上流側へ連続的に第1流路12から注入するとともに、該第1流路12とは別に設けられた第2流路13から、注入量を制御しつつ前記生物処理装置3又はその上流側へ水素供与体を注入することにある。

【0013】さらに、除去装置としての特徴は、硝酸等の窒素酸化物を含有する原水を膜分離によって処理水と濃縮水とに分離する膜分離装置と、該膜分離装置によって分離された濃縮水を脱窒処理する生物処理装置3と、該生物処理装置3内での脱窒処理のために生物処理装置3又はその上流側へ注入すべき水素供与体を貯留する貯留槽11と、該貯留槽11からの水素供与体の注入量を制御するための制御手段とからなることにある。

【0014】また、他の除去装置としての特徴は、硝酸等の窒素酸化物を含有する原水を膜分離によって処理水と濃縮水とに分離する膜分離装置と、該膜分離装置によって分離された濃縮水を脱窒処理する生物処理装置3と、該生物処理装置3内での脱窒処理のために生物処理装置3又はその上流側へ注入すべき水素供与体を貯留する貯留槽11と、該貯留槽11から脱窒処理の脱窒反応に必要な理論注入量より少ない量の水素供与体を生物処理装置3又はその上流側へ連続的に注入する第1流路12と、前記貯留槽11から注入量を制御しつつ水素供与体を生物処理装置3又はその上流側へ注入する第2流路14と、該第2流路14からの水素供与体の注入量を制御するための制御手段とからなることにある。

【0015】生物処理装置3への水素供与体の注入量の制御は、たとえば生物処理装置3内の酸化還元電位に応じてなされる。

【0016】水素供与体としては、たとえばメタノールが用いられる。

【0017】また、膜分離装置としては、たとえば電気透析装置が用いられる。

【0018】電気透析装置としては、電極の極性を変換することのできる極性変換式電気透析装置を用いるのが好ましい。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について、先ず硝酸除去装置の構成を図面に従って説明する。

【0020】図1において、1は原水槽で、地下水等の硝酸を含む原水が貯留されている。

【0021】2は、前記原水槽1からの原水が供給されて原水中の硝酸イオン等を濃縮するための膜分離装置としての電気透析装置で、陽イオン交換膜や陰イオン交換膜等を備え、原水である硝酸含有排水を脱塩処理した処理水と、硝酸の濃度が高まった濃縮水とに分離するためのものである。

【0022】この電気透析装置2は、両側の電極が変換できる極性変換式のものである。

【0023】17は、前記電気透析装置2によって濃縮された濃縮水を貯留するための濃縮水貯留槽、18は、該濃縮水貯留槽17から供給される濃縮水をpH調整するためのpH調整槽で、該pH調整槽18内の濃縮水のpHはpH検知装置19で検知される。

【0024】20は、前記pH調整槽18へ供給する酸を貯留するための酸貯留槽で、該酸貯留槽20とpH調整槽18間にはポンプ21が配設され、前記pH検知装置19で検知されたpHに応じてポンプ21が作動して酸貯留槽20からpH調整槽18へ酸が供給されるように構成されている。

【0025】3は、前記pH調整槽18でpH調整された濃縮水を生物処理するための上昇流スラッジブランケット(USB)型の生物処理装置で、その底部には、濃縮水が導入される導入管4が配設されている。

【0026】5は、脱窒菌を含有するグラニュール堆積層で、前記生物処理装置3の底部に積層されている。

【0027】6は前記グラニュール堆積層5に含有された脱窒菌から発生する窒素ガスを分離するためのガス衝突部で、傘状に形成されている。

【0028】7は、反応槽本体1内で発生したガスを補集するためのガス補集部で、底面が開口する略円錐台状に形成され、前記ガス衝突部6のわずかに上部に設けられている。

【0029】そして、ガス補集部7で補集された窒素ガスは、引抜管8から排出されることとなる。

【0030】9は、生物処理装置3内の処理水を生物処理装置3の外部に流出するための処理水流出用パイプで、該生物処理装置3の上部の液面の近辺に設けられている。

【0031】10は、生物処理装置3内の酸化還元電位を

測定するための酸化還元電位測定装置で、センサーによって酸化還元電位を検知するように構成されている。

【0032】11は、水素供与体として前記生物処理装置3内に供給するためのメタノールを貯留するためのメタノール貯留槽で、脱窒反応に必要な理論注入量より少ない量（本実施形態では理論注入量の50～80%）の水素供与体を生物処理装置3へ連続的にする第1流路12と、前記酸化還元電位測定装置10で測定された酸化還元電位に応じて制御しながらメタノールを注入する第2流路13との2つの流路を介して、前記電気透析装置2と生物処理装置3間の濃縮水の流路14に接続されている。

【0033】そして、第1流路12及び第2流路13には、それぞれポンプ15、16が設けられている。

【0034】次に、このような構成からなる硝酸除去装置を用いて、硝酸除去を行う方法について説明すると、まず、前記原水槽1から地下水等の原水を電気透析装置2に供給する。その原水中には硝酸が含有されている。

【0035】原水の水質によっては電気透析装置2の前段で凝集沈澱や砂汙過等の前処理が行われる。

【0036】電気透析装置2に供給された原水は、脱塩処理された処理水と、濃縮された濃縮水とに分離され、処理水はそのまま利用され、濃縮水は流路14を介して濃縮水貯留槽17へ供給される。

【0037】濃縮水貯留槽17へ供給された濃縮水は、さらにpH調整槽18へ供給され、pH調整される。

【0038】すなわち、濃縮水のpHが高ければ、そのpHがpH検知装置19で検知されてポンプ21が作動し、酸貯留槽20からpH調整槽18へ酸が供給されるのである。

【0039】このようにしてpH調整された濃縮水は、流路14を介して生物処理装置3へ供給される。

【0040】濃縮水のpHは、上記のような極性変換式の電気透析装置2を通過した後、通常中性若しくは弱アルカリ性域にあるが、生物脱窒反応では水酸イオン（OH⁻）が生成し、pHが上昇するため、生物処理装置3の上流側にpH調整槽18を設けてpH調整を行う必要があるのである。

【0041】生物処理装置3に供給された濃縮水は、生物処理装置3内を下から上に向かうような上向流で流れる。このとき、生物処理装置3の底部には脱窒菌を含有するグラニュール堆積層が積層されているため、原水は上向流で脱窒菌グラニュールと接触される。

【0042】脱窒菌グラニュールと接触するうちに原水中的の窒素酸化物は脱窒菌により窒素ガスに転化されて濃縮水は処理水として浄化されながら生物処理装置3の上方へ流れていく。

【0043】転化された窒素ガスは、原水の上向流及び浮上ガスによって生物処理装置3の上部に移動される。

【0044】処理水は分離槽6の外側に接続されている処理水排出管9から浄化水として排出される。排出され

た浄化水は、必要に応じてpH調整等の処理をして河川等に放流される。

【0045】この生物処理装置3内において、硝酸を窒素に転化するための反応は、その反応を生じさせる水素供与体の量が不足していれば、十分に行われない。

【0046】従って、水素供与体としてのメタノールが、メタノール貯留槽11から生物処理装置3へ注入されることとなる。

【0047】メタノール貯留槽11からのメタノールは、第1流路12を介して連続的に濃縮水の流路14に注入される。

【0048】一方、第2流路13を介して濃縮水の流路14に注入されるメタノールは、酸化還元電位測定装置10で制御されながらメタノール貯留槽11から供給される。

【0049】この場合、第1流路12を介して連続的に注入されるメタノールの量は、生物処理装置3内で脱窒反応を生じさせるに必要な理論メタノール量の50～80%とされる。

【0050】また、第2流路13を介してメタノールが制御されながら注入される場合の還元電位測定装置10の制御値は、-100mv ～ -200mv とされる。

【0051】-200mv 以下であれば、水素供与体であるメタノールが過剰であり、第2流路13からメタノールが供給されない。

【0052】-100mv 以上であれば、メタノールが不足していることとなり、第2流路13からメタノールが供給されることとなる。

【0053】メタノールの供給の有無は、第2流路13に設けられているポンプ16の作動と停止によって行われるが、-150mv 程度の値を基準として、ポンプ16の作動と停止が自動的になされることとなる。

【0054】このように、本実施形態では、生物処理装置3内で脱窒反応を生じさせるに必要な理論メタノール量の50～80%のメタノールが、メタノール貯留槽11から第1流路12を介して生物処理装置3へ連続的に注入される一方で、生物処理装置3内の濃縮排水の酸化還元電位が-100mv ～ -200mv に制御されながら、第2流路13を介して生物処理装置3へ注入されるため、全体として好適量のメタノールが生物処理装置3へ注入されることとなり、生物処理装置3内でのメタノールの量が過剰となることもないのである。

【0055】ちなみに、生物処理装置3内の酸化還元電位（ORP）とNO₃-N除去率との相関関係を図3に示す。

【0056】図3からも明らかなように、約-180mv でNO₃-N除去率が100 %となる一方、-100mv ではNO₃-N除去率は約75%程度となる。

【0057】従って、NO₃-N除去の実効を図るため、-100mv 以上ではメタノールの供給が必要となるのである。また、高いNO₃-N除去率を維持するには、

-150mv程度に制御するのが適切である。

【0058】尚、上記実施形態では、電気透析装置2として、電極の極性を交換することのできる極性変換式電気透析装置を用いたため、分離される濃縮水のpHはほぼ中性となり、次のpH調整のための薬品量が少なくて済むという好ましい効果が得られたが、極性変換式の電気透析装置を用いることは本発明に必須の条件ではない。

【0059】また、該実施形態では、原水を処理水と濃縮水とに分離する膜分離装置として電気透析装置2を用いたが、膜分離装置の種類はこれに限定されるものではなく、たとえば逆浸透膜装置等を用いることも可能である。

【0060】さらに、pH調整槽18を設けることも本発明に必須の条件ではなく、不要となる場合もある。通常の電気透析装置を用いた場合は、濃縮水側にスケール防止のために酸を添加するので、濃縮水は酸性側になり、従ってアルカリによる中和が必要である。

【0061】さらに、上記実施形態では、生物処理装置3として、USB型の生物処理装置を用いたが、生物処理装置の種類もこれに限定されるものではない。

【0062】さらに、上記実施形態では、生物処理装置3に注入する水素供与体としてメタノールを用いたが、水素供与体の種類はこれに限定されるものではなく、生物処理装置3内の菌の種類に応じて変更可能であり、要は、水素供与体として硝酸等の窒素酸化物に対して脱窒反応を生じさせるようなものであればよい。たとえば水素自体であってもよく、また酢酸のようなものであってもよい。

【0063】さらに、上記実施形態では、水素供与体の注入量を制御する手段として、生物処理装置3内の酸化還元電位を測定することによって制御することとしたが、他の手段によって制御することも可能である。

【0064】さらに、上記実施形態では、水素供与体としてのメタノールを連続的に注入する第1流路12と、酸化還元電位測定装置10等の制御手段で制御しながらメタノールを注入する第2流路13との2つの流路からメタノールを注入することとしたため、仮に制御手段としての酸化還元電位測定装置10のセンサーが感知せず、第2流路13からメタノールが注入されないような場合でも、第1流路12からメタノールが連続的に注入されるため、不測の事態にも対応するという好ましい効果が得られたが、連続的に水素供与体を注入する流路を設けることは本発明に必須の条件ではない。

【0065】さらに、上記実施形態では、連続注入するメタノールの量を、脱窒反応に必要な理論メタノール量の50~80%としたが、連続注入するメタノールの量もこれに限定されるものではなく、他の条件に応じて任意に変更可能である。

【0066】さらに、酸化還元電位による制御値も該実

施形態の-100mv ~ -200mv に限定されない。

【0067】さらに、上記実施形態では、メタノールがpH調整槽18と生物処理装置3間の流路14に注入されたが、これに限らず生物処理装置3に直接注入されてもよく、またpH調整槽18に注入されてもよい。

【0068】要は、生物処理装置3又はその上流側に注入されればよいのである。

【0069】さらに、本発明によって処理すべき窒素酸化物の種類も、上記実施形態の硝酸に限定されるものではなく、亜硝酸であってもよく、要は窒素酸化物であればよい。

【0070】さらに、処理すべき処理水の種類も該実施形態の水道原水に限定されず、他の排水等、窒素酸化物を含有する処理水に本発明を適用することが可能である。

【0071】

【発明の効果】叙上のように、本発明は、硝酸等の窒素酸化物を含有する原水を膜分離によって処理水と濃縮水とに分離した後、分離された濃縮水を生物処理装置へ導入して脱窒処理し、且つ該脱窒処理の脱窒反応に必要な水素供与体を、注入量を制御しつつ前記生物処理装置へ注入するため、電気透析装置を用いた従来の方法のように、水素供与体としてのメタノールの量が過剰になることもなく、濃縮水の脱窒処理後の処理水にメタノールが残留するのを防止することができるという効果がある。

【0072】この結果、残留メタノールを除去する後処理装置を別途設ける必要がないという利点がある。

【0073】特に、連続注入する流路と、制御しながら注入する流路との2つの流路から水素供与体を注入する場合には、制御する検知機構が作動しないような不測の事態が生じた場合でも、連続的に注入することによって、水素供与体が不足することもないという利点がある。

【0074】さらに、生物処理装置に脱窒菌グラニュールが充填されている場合には、生物処理装置として活性汚泥を用いる場合に比べると、脱窒菌の濃度が高く、生物処理装置内の脱窒菌量も多く、従って生物処理装置自体が活性汚泥の場合に比べるとコンパクトなものになるために、設置面積を低減することができるという効果がある。

【0075】さらに、処理水と濃縮排水とに分離する膜分離装置として、極性変換式の電気透析装置を使用した場合には、分離される濃縮水はほぼ中性となり、次のpH調整のための薬品量が少なくて済むという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】一実施形態としての硝酸除去装置を示す概略側面図。

【図2】従来の硝酸除去装置を示す概略側面図。

【図3】生物処理装置内の酸化還元電位と $\text{NO}_3 + \text{N}$ 除

去率との相関関係を示すグラフ。

【符号の説明】

2…電気透析装置

3...生物处理装置

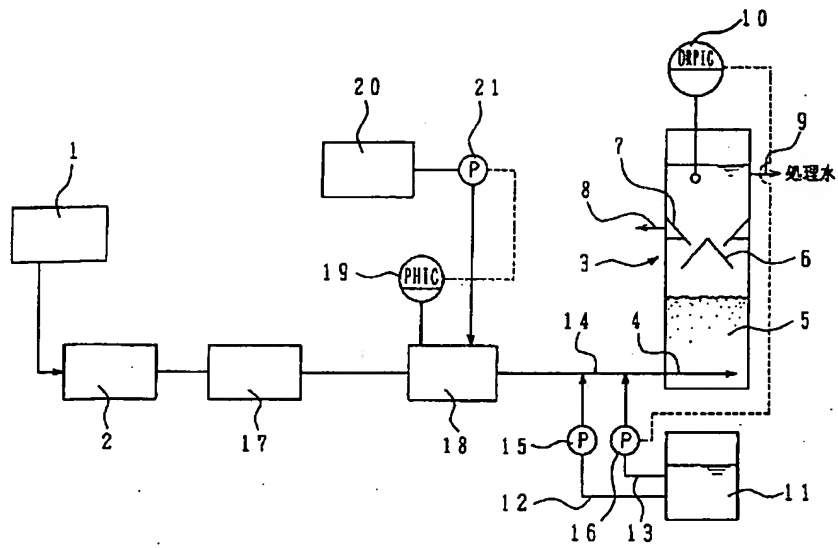
10…酸化還元電位測定装置

12...第1流路

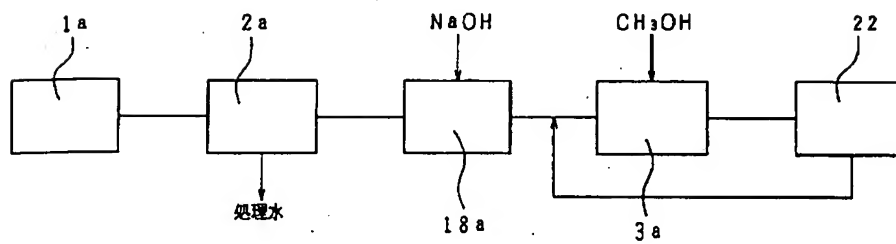
11…メタノール貯留槽

13…第2流路

【図1】



【図2】



【図3】

